

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年11月 2日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第312466号

出 願 人

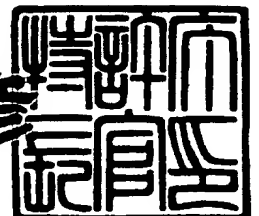
Applicant(s):

富士化水工業株式会社

2000年 5月12日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3033231

【書類名】 特許願

【整理番号】 994383

【提出日】 平成11年11月 2日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34

【発明の名称】 海水による排ガス脱硫高度処理プロセス

【請求項の数】 2

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区霧が丘4丁目1-11-102

 【氏名】 白石 皓二

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県志木市幸町1-11-46 清水マンション203

 【氏名】 張 崇良

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都足立区青井3-12-2

 【氏名】 松岡 俊昭

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市川市南大野1-45-1-502

 【氏名】 藤畑 直樹

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市港南区港南6-33-5

 【氏名】 本行 昭彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都世田谷区下馬4-27-13

 【氏名】 及川 克夫

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県東松山市五領町12-89-7-403

 【氏名】 竹田 一男

【特許出願人】

【識別番号】 391051393

【氏名又は名称】 富士化水工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 海水による排ガス脱硫高度処理プロセス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 充填材を含む吸収塔の上部、下部又は上部と下部に多孔板を内部に配した吸収塔から成る気液接触装置と、吸収塔に海水を導入する装置と、気液接触後の海水を酸化する装置と、混合酸化後の海水に非接触海水を混合させる装置のみからなるシステムを用いて酸性成分を含む排ガスと海水を気液接触させることを特徴とする排ガス中に含まれる酸性成分の除去方法。

【請求項 2】 開口比 F_c が $0.25 \sim 0.5$ の多孔板を少なくとも 1 段内部に配した塔径 500 mm 以上で、充填材を高さ 0.5 m 以上含む充填部から成る吸収塔を含む気液接触装置において、塔上部より被処理ガスの流量 $G \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{hr)}$ に対する海水の流量 $L \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{hr)}$ の比 L/G が 3.6 以上であり、かつ海水の流量 L が $10^4 \sim 25 \times 10^4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ であるような量で海水を供給すると共に該気液接触装置の塔下部より装置内におけるガス空塔速度 U_g が 0 超から $2 \cdot U_{gm} \text{ (m/sec)}$ までの範囲：

【数 1】

多孔板から成る漏れ棚を利用し、海水の密度 $\rho_L \text{ (Kg/m}^3) = 1030$ に対して被処理ガスの密度 $\rho_G \text{ (Kg/m}^3)$ の比 ρ_G / ρ_L が 0.838×10^{-3} 以上の場合：

$$U_{gm} = 49.14 F_c^{0.7} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \times 10^{-3} \right)^{-0.5} \cdot \left(\frac{L}{G} \right)^{-1/3} \cdot \sqrt{g \cdot L}$$

(式中、 L は毛管定数 $\sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_L \cdot g}}$ であり、 g は重力の加速度 $\text{(m/sec}^2)$

) であり、 σ は海水の表面張力 $\text{(Kg/sec}^2)$ である。)

となるような量で前記被処理ガスを導入することによって、被処理ガスと海水を向流的に気液接触させることを特徴とする排ガス中に含まれる酸性成分の湿式除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、海水により排ガス中の酸性成分、特にボイラー又は各種の炉から排出される酸性成分、特に亜硫酸ガスを含む排ガスから酸性成分を湿式的に除去する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

現在、例えば、ボイラー又は各種の炉などの燃焼設備において、重油、石炭等を燃焼する場合、これらの燃料中には、硫黄分が含まれているので、この硫黄分は燃焼に際して空気中の酸素と結合して硫黄酸化物となり、燃焼排ガス中に含まれてくる。このような硫黄酸化物は、ガスと共に発生源から数千キロメートルも離れた地域に移行し、酸性雨や酸性霧などの現象を引き起こして、広域な大気、水、土壌等を汚染させたり、人間の健康を損なわせたりするという問題をもたらしている。

【0 0 0 3】

ところで、現在地球規模の環境問題が国際的な関心の高まりと相まって地球規模における対策を求められている。我が国においては、既に排煙脱硫や脱硝技術などの進展に伴って、効率的なボイラー燃焼技術が達せられ、発生源における対策はほぼ 1 0 0 % 実施されており、例えば、ガス中に含有する硫黄酸化物のような酸性成分を湿式的に除去する方法としては、充填塔、スプレー塔、泡鐘塔、漏れ棚塔等を用いて、被処理ガスとアルカリ処理液とを向流的に接触させる方法が行われている。即ち、環境保全のための脱硫処理技術は完成の域に達していると言って差し支えなく、例えば脱硫効率 9 0 % ~ 9 9 % が得られ、実用化されている。しかしながら、アルカリ処理液として、水酸化カルシウムや炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム等を使用するので、コスト高の問題に加えて、廃液の処理、固形物質の処分などのためにはプロセスの複雑化、建設費やランニングコストの高騰などの問題がある。従って、本発明者らは海水を利用する排ガス処理方法として特願平 1 0 - 1 0 1 2 4 4 号出願（海水による排ガ

ス中の酸性成分の処理方法)で漏れ棚式湿式排ガス処理方法を確立したが、この方法は、 U_g が低い領域において十分ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

前述の如く、排ガス中の酸性成分を除去する方法においても、依然として、プロセスの簡易化、設備のコンパクト化、建設及び運転コストの大幅な低減化に関する新技術の開発は、先進国においては勿論のこと、開発途上国においても、求められているのが現状である。特に、 U_g が低い領域まで全領域の高度な処理はしばしば必要があるのに対して確実な方法が要求されている。

【0005】

従って本発明は、このような国際的ニーズに応じて、プロセスの簡易化、設備のコンパクト化、建設及び運転コストの大幅な低減化をはかることができ、かつ U_g が低く、 L/G が低い領域までの広い領域において排ガス中の亜硫酸ガスなどの酸性成分の高度な処理を確実にこなうことができる新技術を開発することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明に従えば、充填材を含む吸収塔の上部、下部又は上部と下部に多孔板を内部に配した吸収塔から成る気液接触装置と、吸収塔に海水を導入する装置と、気液接触後の海水を酸化する装置と、混合酸化後の海水に非接触海水を混合させる装置のみからなるシステムを用いて酸性成分を含む排ガスと海水を気液接触させることを特徴とする排ガス中に含まれる酸性成分の除去方法が提供される。

【0007】

本発明に従えば、また、開口比 F_c が0.25~0.5の多孔板を少なくとも1段内部に配した塔径500mm以上で、充填材を高さ0.5m以上含む充填部から成る吸収塔を含む気液接触装置において、塔上部より被処理ガスの流量 G ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)に対する海水の流量 L ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)の比 L/G が3.6以上であり、かつ海水の流量 L が $10^4 \sim 25 \times 10^4 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であるような量で海水を供給すると共に該気液接触装置の塔下部より装置内におけるガス空塔速度

U_g が 0 超から $2 \cdot U_{gm}$ (m/sec) までの範囲:

【0008】

【数2】

多孔板から成る漏れ棚を利用し、海水の密度 ρ_L (Kg/m³) = 1030
 に対して被処理ガスの密度 ρ_g (Kg/m³) の比 ρ_g / ρ_L が 0.838×10^{-3} 以上の場合:

$$U_{gm} = 49.14 F_c^{0.7} \left(\frac{\rho_g}{\rho_L} \times 10^{-3} \right)^{-0.5} \cdot \left(\frac{L}{G} \right)^{-1/3} \cdot \sqrt{g \cdot L}$$

(式中、 L は毛管定数 $\sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_L \cdot g}}$ であり、 g は重力の加速度 (m/sec²)

) であり、 σ は海水の表面張力 (Kg/sec²) である。)

【0009】

となるような量で前記被処理ガスを導入することによって、被処理ガスと海水を
 向流的に気液接触させることを特徴とする排ガス中に含まれる酸性成分の湿式除
 去方法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】

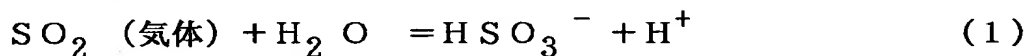
本発明に従えば、図2に示すように、漏れ棚と充填材とを組み合わせた吸収塔
 を用いるので小さな液/ガス比率から大きな液/ガス比率まででも操作でき、発
 電所や工場などで使用した使用後の冷却海水やアルカリ性廃海水中に含有される
 アルカリ度を利用することができ、ガス吸収や吸収液のpH調整などのために、全
 工程において一切化学薬品を使うことなく所望の酸性成分の除去が可能となる。
 なお、ここで「漏れ棚」とは堰及び溢流部などを有していない、開口比 F_c が $0.25 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.4$ の多孔板や目皿板などをいう。本発
 明では、このような多孔板を一段以上、充填材充填高さ 0.5 m 以上、好ましく
 は $0.5 \sim 4$ m を組み合わせた気液接触装置を用いることによって、海水又は廃
 海水を利用して、排ガス中に含まれる亜硫酸ガスなどの酸性成分を湿式的に高度

に除去するものである。また気液接触後の海水は海水処理システムで例えば空気を供給して酸化して海水中に吸収された成分を無害化するので海水汚染の問題も全く生じない。

【 0 0 1 1 】

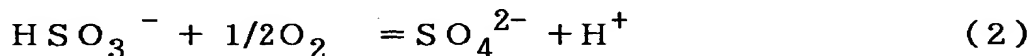
本発明の内容を以下の機構に限定するものではないが、本発明の海水脱硫プロセスの化学原理を酸性成分が亜硫酸ガス (SO_2) の場合について以下に説明する。

即ち、排ガス中の亜硫酸ガス (SO_2) は海水に吸収された後、式 (1) の通りに、重亜硫酸イオンに転化する。



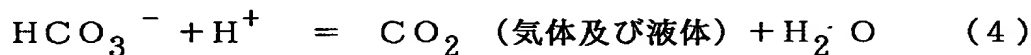
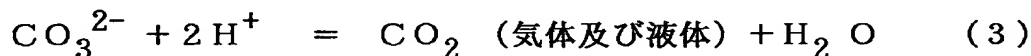
【 0 0 1 2 】

続いて、この重亜硫酸イオンは、曝気酸化によって、式 (2) の通りに、硫酸イオンに転化する。



【 0 0 1 3 】

反応式 (2) による生成した水素イオンは海水中の炭酸イオンや重炭酸イオンと反応して、反応式 (3) 及び (4) に示す通り、中和される。



【 0 0 1 4 】

本発明によれば、最終的に、亜硫酸ガスが硫酸イオンとなり、海水に溶け込む。海洋に含まれているイオウ分は 10^{15} (トン) もあるといわれ、これは硫酸イオンとして約 2300 mg/L に相当する。最終処理した放流海水中に含まれる無害な硫酸イオンの濃度は約数 mg/L 程度増えるに過ぎないので、海水中のイオウ分の増加は極めて僅かである。

【 0 0 1 5 】

現在の産業構造における化石燃料の使用によって発生する硫黄酸化物に起因する一部のイオウの自然リサイクルは大気を経由し、酸性雨という形で地面か海に戻って来ている。これに対して本発明のガス中の酸性成分の除去方法は、環境に

優しい技術であり、本発明プロセスによれば、このようなイオウのリサイクルをショートカットの形で海に戻し、酸性雨や大気汚染などの被害を効果的に防止することができる。

【0016】

前述の如く、本発明は、多孔板を一段以上と充填高さ 0.5 m 以上の充填材（例えばラッシヒリング、ポールリング、テラレット、インターロックサドルなど）を含む吸収塔を装置内に装填した気液接触装置を用いて、気液接触装置の上部より海水を導入することによって、又は気液接触装置の上部より海水を導入することによって、被処理ガスと向流的に気液接触させ、海水のアルカリ度を利用して排ガス中に含有する硫黄酸化物を効果的にかつ高度的に除去することに成功したものである。

【0017】

なお漏れ棚塔を用いる排ガス処理技術については、特公昭 5 1 - 3 1 0 3 6 号公報及び特公昭 6 0 - 1 8 2 0 8 号公報に記載されているが、本発明者らは既にそこに示された運転操作範囲 A 及び B（図 1 参照）は、海水を利用する排ガス処理には適応できないことを見出して、前述の特願平 1 0 - 1 0 1 2 4 4 号出願において、塔に供給されるガス流量 G と海水流量 L との比 L/G が 3.6 以上、好ましくは 7 ~ 25 で、漏れ棚塔を通過するガス空塔速度 U_g と処理液の流量 L とが図 1 の領域 C に入る関係、即ち $3.43 L^{-0.0807} \cdot U_g \text{ m (m/sec) 超から 8 (m/sec) の範囲でなければならないと提案した。しかし、この範囲外では、特に、} U_g$ が低すぎると、気液接触効率が著しく低下し、酸性成分の除去ができなくなるという問題があった。ところで、本発明に従って、漏れ棚と充填材とを組み合わせた吸収装置を利用すれば、図 1 の領域 D でも気液吸収が効率的に行い、高度な脱硫処理ができる。

【0018】

海水中には、 CaCO_3 として約 110 ~ 130 mg/L のアルカリが含まれている。本発明は、この容易に大量に入手できる海水を高効率的に利用したものである。本発明に従えば、例えば近海における海水を冷却水として利用している発電所の場合は、本来温排水として海に戻す冷却後海水を再利用して、ボイラーか

らの排ガスを処理し、排ガス中に含有した硫黄酸化物を高い脱硫率で除去することができる。本発明に従えば、更に、例えば海水より水酸化マグネシウムの製造工場や海水を利用しているパルプや紙工場の場合も、本来海に放流する前に再処理しなければならない廃海水を再利用して、前記した気液装置を用いて、酸性排ガスと廃海水を互いに処理することができる。

【0019】

本発明に従えば、脱硫吸収した液を重亜硫酸イオンを含む酸性的な脱硫吸収液を曝気酸化槽にて、空気酸化によるCOD源となる亜硫酸イオンの酸化と脱炭酸による混合海水のpHの回復を行ってから、海に放流し、薬品を使用せずに海水水質を回復できる。

【0020】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

実施例 1

図3に、ボイラー排ガスを本発明の方法によって処理するフローシートの一例を示す。

ボイラー1から排出された硫黄酸化物約1,000PPMを含有する燃焼排ガスを電気集塵機2に導入し、ばい塵を除去した後の排ガスを開口比 $F_c 0.3$ の多孔板1段と充填材（リングタイプ、寸法：100×78×32mmH）2mを有する充填部を内部に配した気液接触装置3を通して処理してから大気放散した。気液接触装置3内には、排ガスを下部より導入しながら、海から吸い込んだ海水を上部から導入して、装置内でガスと向流的に気液接触せしめ、排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去し、装置下部から排出される重亜硫酸イオンを含む酸性の廃海水は曝気酸化4にて、空気酸化によって亜硫酸イオンの酸化と脱炭酸を行い、海水のpHを回復させてから、海に放流した。液ガス比 L/G は5～10であり、 U_g は1～2m/secで、処理ガス中のイオウ酸化物濃度は10～100ppmで、除去率は90～99%であった。

【0021】

実施例 2

図 4 は、ボイラー排ガスを本発明の方法によって処理する方法の他の例であり、ボイラーが低負荷運転を相当する高脱硫率を維持して処理する場合の一例のフローシートを示す。

ボイラー 1 から排出された硫黄酸化物約 800 PPM を含有する燃焼排ガスを電気集塵機 2 に導入し、ばい塵を除去した後の排ガスを開口比 $F_c 0.3$ の多孔板 2 段と充填材（リングタイプ、寸法：100×78×32 mmH）1.5 m を有する充填部を内部に配した気液接触装置 3 を通して処理してから大気放散した。気液接触装置 3 内には、排ガスを下部より導入しながら、海から吸い込んだ海水を上部から導入して、装置内でガスと向流的に気液接触せしめ、排ガス中の硫黄酸化物を吸収除去し、装置下部から排出される重亜硫酸イオンを含む酸性の廃海水は曝気酸化槽 4 にて、空気酸化によって亜硫酸イオンの酸化と脱炭酸を行い、海水の pH を回復させてから、海に放流した。海水量 L ($5 \times 10^4 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$)
 U_g は 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 m/sec で、処理ガス中のイオウ酸化物濃度は 5, 10, 17, 25, 60 ppm で、除去率はそれぞれ 99.4%、98.7%、97.9%、96.9%、92.5% であった。

【0022】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明に従えば、従来漏れ棚が処理できない領域、即ち、 U_g が低いにもかかわらず、排ガス中に含まれているイオウ酸化物を海水によって、高度的かつ効果的に処理することができ、環境保全を簡便でコンパクトな装置を用いて低コストに実施できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明方法による運転操作領域の、処理液の流量 L とガス空塔速度 U_g との関係を示す概略図である。第 1 図において、領域 A と B はそれぞれ特公昭 51-31036 号公報と特公昭 60-18206 号公報による運転操作領域を示し、領域 C は特願平 10-101244 号出願による運転操作領域を示す。本発明における運転操作領域は、図 1 の処理液の流量 1×10^4 ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{hr}$) 超、 $L /$

$G = 3.6$ 及び流量 25×10^4 ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$) の線で囲まれる、 $U g 0$ 超～ $2 \times U g m$ の領域である。

【図 2】

本発明において、海水による排ガス中酸性成分の除去装置、則ち気液接触装置を中心とする処理システムを示す図面である。

【図 3】

ボイラー排ガスを本発明の方法によって、処理する場合の漏れ柵と充填材を組み合わせた吸収装置を示した一例である。

【図 4】

ボイラー排ガスを本発明の方法によって、処理する場合の漏れ柵と充填材を組み合わせた吸収装置を示した他の例である。

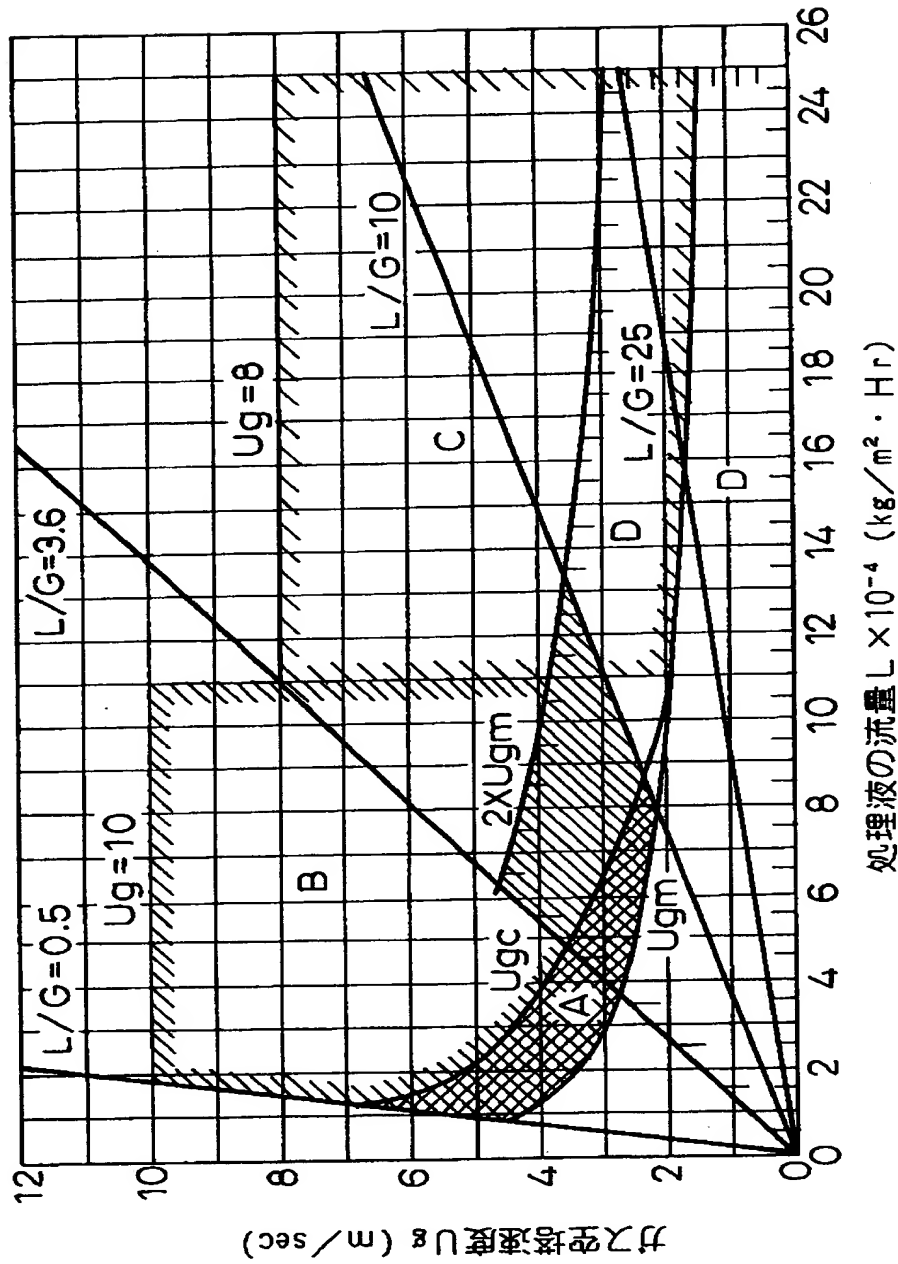
【符号の説明】

- 1 … ボイラー
- 2 … 電気集塵機
- 3 … 気液接触装置
- 4 … 酸化槽

【書類名】 図面

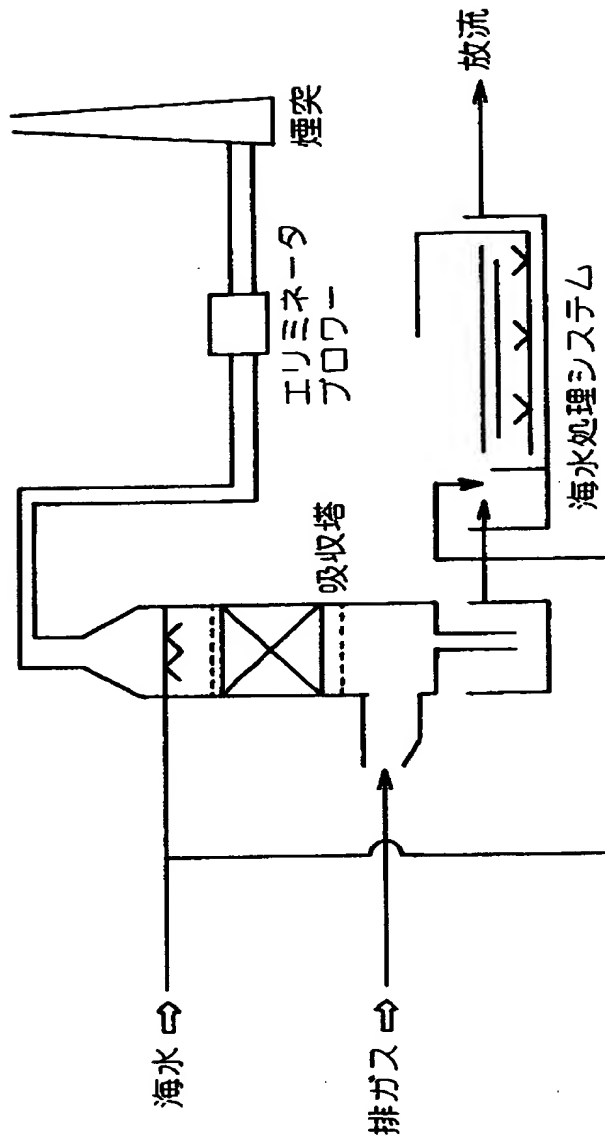
【図 1】

図 1



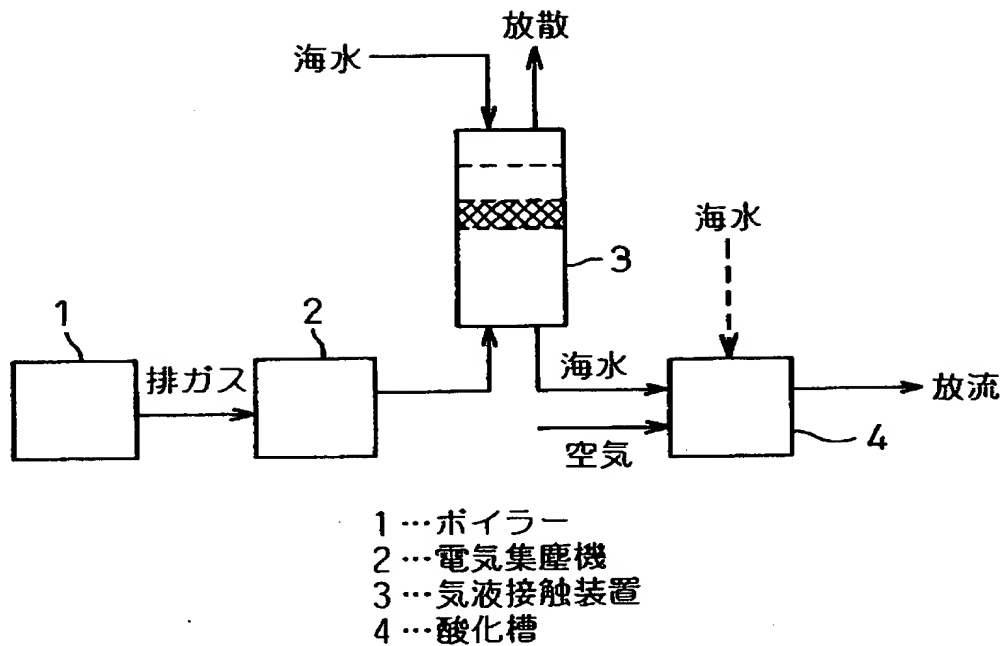
【図 2】

図 2



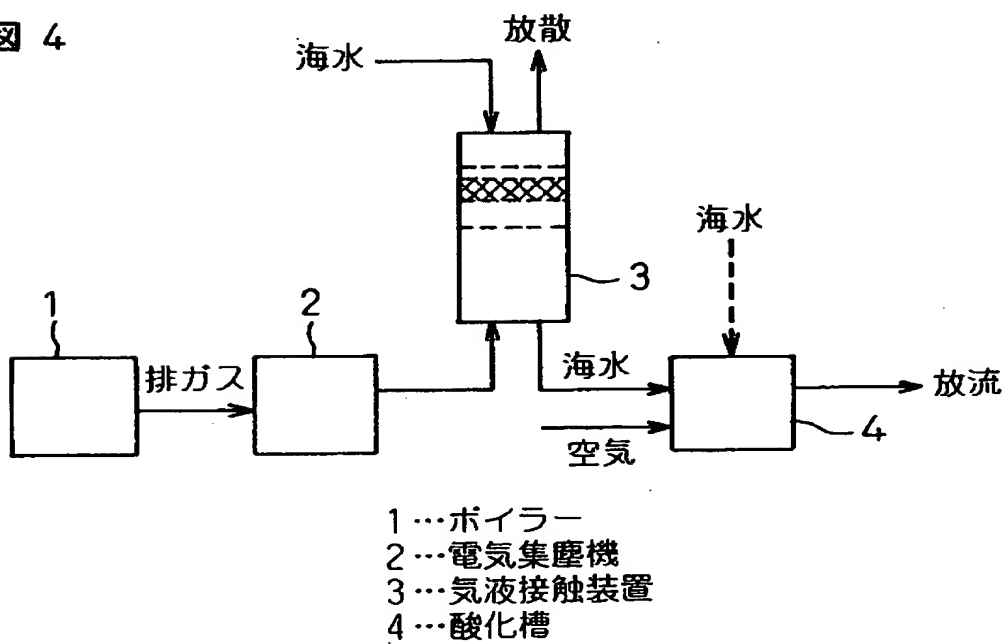
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃焼排ガス中の酸性成分を除去するプロセスにおいて、プロセスの簡易化、設備のコンパクト化、建設及び運転コストの大幅な低減をはかる。

【解決手段】 充填材を含む吸収塔の上部、下部又は上部と下部に多孔板を内部に配した吸収塔から成る気液接触装置と、吸収塔に海水を導入する装置と、気液接触後の海水を酸化する装置と、混合酸化後の海水に非接触海水を混合させる装置のみからなるシステムを用いて酸性成分を含む排ガスと海水を気液接触させることを特徴とする排ガス中に含まれる酸性成分の除去方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 1 0 5 1 3 9 3]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 7 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区東五反田 1 - 4 - 3
氏 名	富士化水工業株式会社